

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 859 209

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

03 10292

51 Int Cl⁷ : C 08 F 293/00, C 11 D 1/88, A 61 K 7/075

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.08.03.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.03.05 Bulletin 05/09.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions
simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : DESTARAC MATHIAS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 COPOLYMERE A STRUCTURE CONTROLEE PRESENTANT UNE PARTIE AMPHOTERE OU
ZWITTERIONIQUE.

57 La présente invention a pour objet un copolymère à
structure contrôlée comprenant au moins deux parties dis-
tinctes, une première partie A, amphotère ou zwitterionique,
comprenant des unités anioniques ou potentiellement anio-
niques, et des unités cationiques ou potentiellement cationi-
ques, ou des unités zwitterioniques, et une autre partie B,
non amphotère ou zwitterionique. Il présente en outre de
grands potentiels d'adaptation, par variation de sa compo-
sition, afin d'améliorer ou de modifier les propriétés de com-
positions dans lesquels il est introduit.

FR 2 859 209 - A1



COPOLYMERE A STRUCTURE CONTROLEE PRESENTANT UNE PARTIE AMPHOTERE OU ZWITTERIONIQUE

5 La présente invention a pour objet une nouvelle famille de polymères. On connaît de nombreuses structures de polymères et de nombreuses compositions. Il existe par exemple des homopolymères, des copolymères linéaires, statistiques ou séquencés (copolymères à blocs), des polymères ou copolymères peignes ou greffés, des polymères ou copolymères étoiles. La composition d'un copolymère est liée aux
10 différentes unités comprises dans les chaînes polymériques. Les différentes unités peuvent dériver de différents monomères et/ou résulter d'une réaction chimique mise en œuvre après le processus de polymérisation. Parmi les copolymères on connaît des copolymères statistiques comprenant des unités hydrophobes neutres, des unités anioniques ou potentiellement anioniques, et des unités cationiques ou potentiellement
15 cationiques. On précise que les copolymères statistiques sont généralement obtenus en introduisant ensemble différents monomères dans un milieu réactionnel de polymérisation. De tels copolymères sont des polymères à structure non contrôlée. Ces polymères présentent des propriétés intéressantes, qui peuvent les rendre utiles dans des compositions telles que des compositions détergentes, pour jouer un rôle de dépôt
20 sur des surfaces, ou pour déclencher de processus de précipitation d'autres composés par variation de conditions extérieures comme le pH.

 Récemment des procédés de préparation de polymères à structure contrôlée ont été développés, notamment pour l'obtention de copolymères à blocs. Ainsi, on a trouvé qu'il existe des procédés et des conditions opératoires permettant de préparer des
25 copolymère à blocs présentant deux blocs, de type (neutre hydrophile)-bloc-(anionique hydrophile), (neutre hydrophile)-bloc-(cationique hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(neutre hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(anionique hydrophile), (neutre hydrophobe)-bloc-(cationique hydrophile). Ces différentes familles de polymères s'avèrent utiles dans certaines compositions.

30 Toutefois, on cherche toujours de nouveaux polymères pour obtenir de nouvelles compositions ou des nouveaux systèmes physico-chimiques.

 Ainsi, l'invention propose un copolymère à structure contrôlée comprenant au moins deux parties distinctes, une première partie A, amphotère ou zwitterionique, comprenant des unités anioniques ou potentiellement anioniques, et des unités
35 cationiques ou potentiellement cationiques, ou des unités zwitterioniques, et une autre partie B, non amphotère ou zwitterionique. Il présente en outre de grands potentiels d'adaptation, par variation de sa composition, afin d'améliorer ou de modifier les

propriétés de compositions dans lesquels il est introduit, ou plus simplement afin de proposer de nouvelles compositions ou systèmes physico-chimiques. En d'autres termes, l'invention propose un nouveau copolymère présentant une grande modularité. On peut ainsi moduler les propriétés d'un copolymère amphotère ou zwitterionique statistique par ajout d'un block, par exemple un block neutre, ou coupler les propriétés de plusieurs séquences, dont une séquence amphotère.

Le copolymère selon l'invention trouve des utilisations dans de nombreux domaines, notamment dans les domaines de la détergence, du soin du linge, de la cosmétique, et des compositions destinées à nettoyer, traiter ou protéger la peau ou les cheveux. L'invention concerne donc également l'utilisation du copolymère dans des compositions de détergence, de soin du linge, ou de nettoyage, traitement, et/ou protection de la peau et/ou des cheveux.

Le copolymère à structure contrôlée, comprend au moins deux parties A et B de compositions distinctes, la partie A comprenant des unités ioniques ou potentiellement ioniques, caractérisé en ce que:

- la partie A est une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:
 - des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes, et/ou,
 - des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- la partie B n'est pas une partie amphotère ou zwitterionique.

Les parties d'un copolymère à structure contrôlée peuvent être notamment des blocs, des squelettes linéaires, des chaînes latérales, des greffons, des «cheveux» ou branches de microgels ou d'étoiles, des cœurs d'étoiles ou de microgels, ou bien encore des parties de chaînes polymériques présentant différentes concentrations en différentes unités.

Ainsi la structure contrôlée, que présente le copolymère selon l'invention, peut être choisie parmi les structures suivantes:

- copolymère à blocs, comprenant au moins deux blocs, la partie A correspondant à un bloc, la partie B correspondant à un autre. La partie A est le plus souvent constituée de

plusieurs unités différentes, présentant le cas échéant un gradient de composition. La partie A peut également présenter une structure de copolymère statistique.

- copolymère peigne ou greffé, comprenant un squelette et des chaînes latérales, avec la partie A correspondant au squelette et la partie B correspondant à des chaînes

5 latérales, ou avec la partie B correspondant au squelette et la partie A correspondant à des chaînes latérales.

- copolymère étoile ou microgel, comprenant un cœur polymérique ou non polymérique, et des chaînes polymériques périphériques, une partie correspondant au cœur, l'autre correspondant aux chaînes périphériques.

10

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le copolymère est un copolymère à blocs, par exemple un copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A) ou tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B).

15 Définitions

Dans la présente demande, on désigne par unités dérivant d'un monomère une unités qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation.

Ainsi, par exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne couvre pas une unité de formule $-\text{CH}-\text{CH}(\text{COOH})-$, $-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, $-\text{CH}-$

20 $\text{CH}(\text{OH})-$, $-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-$ obtenue par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, ou de l'acétate de vinyle, puis en hydrolysant. Une unité dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester d'acide acrylique ou méthacrylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à

25 obtenir des unités de formule $-\text{CH}-\text{CH}(\text{COOH})-$, ou $-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$. Une unité dérivant d'un alcool vinylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester vinylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenue de manière à obtenir des unités de formule $-\text{CH}-$

30 $\text{CH}(\text{OH})-$, ou $-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-$.

30

Dans la présente demande, sauf mention contraire, les masses molaires moyennes sont des masses molaires moyennes en nombre, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique dans un solvant approprié, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angle (GCP-MALLS). Dans la présente demande, on peut

35 aussi se référer à des masses molaires moyennes théoriques, déterminées à partir des masses de constituants utilisés pour préparer les polymères.

Typiquement, la masse molaire moyenne théorique M d'un bloc, d'une chaîne latérale, d'un squelette, de chaînes périphériques, ou d'un cœur est calculée selon la formule suivante:

$$M = \sum_i M_i * \frac{n_i}{n_{precursor}},$$

- 5 où M_i est la masse molaire d'un monomère i , n_i est le nombre de moles du monomère i , $n_{precursor}$ est le nombre de moles d'un composé auquel sera liée la chaîne macromoléculaire du bloc, chaîne latérale, squelette, chaîne périphérique, ou cœur. Ce composé peut être un agent de transfert ou un groupe de transfert, un bloc précédent etc. S'il s'agit d'un bloc précédent, le nombre de moles peut être considéré comme le
- 10 nombre de moles d'un composé auquel la chaîne macromoléculaire dudit bloc précédent a été liée, par exemple un agent de transfert ou un groupe de transfert.

Dans la présente demande, on désigne par une charge moyenne Q d'une partie, la charge définie par l'équation suivante:

15
$$Q = \frac{[c]X_c - [a]X_a}{[c]X_c + [a]X_a}$$

où:

- $[c]$ est la concentration molaire en unités A_C dans la partie A,
- $[a]$ est la concentration molaire en unités A_A dans la partie A,
- 20 - X_C représente le taux de neutralisation éventuelle des unités A_C (dans le cas où les unités A_C sont potentiellement cationiques); $X_C = [BH^+]/([B] + [BH^+])$,
- X_A représente le taux de neutralisation éventuelle des unités A_A (dans le cas où les unités A_C sont potentiellement anioniques); $X_A = [A^-]/([AH] + [A^-])$.

- 25 Dans la présente demande, le terme «hydrophobe» est utilisé dans son sens usuel de «qui n'a pas d'affinité pour l'eau»; cela signifie que le polymère organique dont il est constitué, pris seul (de même composition et de même masse molaire), formerait une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C, à une concentration supérieure à 1% en poids.

- 30 Dans la présente demande, le terme «hydrophile» est également utilisé dans son sens usuel de «qui a de l'affinité pour l'eau», c'est-à-dire n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C à une concentration supérieure à 1% en poids.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le rapport pondéral entre la partie B et la partie A est de 0,01 à 1, de préférence de 0,1 à 1. Il s'agit d'un rapport pondéral entre les quantités de monomères mises en œuvre pour obtenir le copolymère. Ce rapport est aussi le rapport des masses molaires moyennes théoriques.

Selon un mode de réalisation intéressant, le copolymère est hydrosoluble soluble ou hydrodispersable. Cela signifie que ledit copolymère ne forme pas dans l'eau, sur au moins dans un certain domaine de pH et de concentration, une composition diphasique dans les conditions de mise en œuvre.

D'une manière préférentielle, les parties A et B dérivent de monomères éthyléniquement insaturés.

Le copolymère selon l'invention peut être présenté notamment sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de solution dans un solvant (eau ou autre). La forme dépend généralement des exigences liées à l'utilisation du copolymère. Elle peut être aussi liée au procédé de préparation du copolymère.

De préférence, les unités des parties A et B, dérivent de monomères éthyléniquement insaturés, plus préférentiellement α - β monoéthyléniquement insaturés.

Partie B

La partie B (par exemple le bloc B) est une partie polymérique ne correspondant pas à une partie une partie amphotère ou zwitterionique. En d'autres termes, la partie B ne comprend pas d'unités dérivant de monomère zwitterioniques, ou ne comprend pas simultanément des unités cationiques ou potentiellement cationique et des unités anioniques ou potentiellement anioniques. La partie B est de préférence une partie neutre, hydrophile ou hydrophobe, comprenant des unités dérivant de monomères neutres, hydrophiles ou hydrophobes. Les copolymères dont la partie B est une partie hydrophobe neutre sont particulièrement intéressants. D'une manière préférentielle, la partie B est essentiellement non-ionique ou non-ionisable au pH d'utilisation du copolymère. Tout préférentiellement la partie B est non-ionique. Par exemple la partie B (par exemple bloc B), dérive d'au moins un monomère non-ionique hydrophobe.

La partie B peut en outre contenir des unités non-ioniques hydrophiles dérivées d'au moins un monomère non-ionique hydrophile, en quantité suffisamment faible pour conserver au bloc un caractère hydrophobe; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ladite partie B (par exemple bloc B).

De même, la partie B peut en outre contenir des unités ioniques ou potentiellement ioniques (notamment cationiques ou potentiellement cationiques) dérivées d'au moins un monomère ionique ou potentiellement ionique (notamment

cationique ou potentiellement cationique), ce en quantité mineure, ce afin que ledit polymère conserve son caractère hydrophobe et essentiellement non-ionique; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ladite partie B (par exemple bloc B).

5 A titre d'exemples de monomères non-ioniques hydrophobes dont peut dériver la partie B (par exemple bloc B), on peut mentionner :

- les monomères vinyloaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
- 10 • les C_1 - C_{12} alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- 15 • les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...
- les α -oléfines comme l'éthylène ...
- les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
- les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS).
- 20 Ainsi la partie B peut être un silicone, par exemple une chaîne polydiméthylsiloxane ou un copolymère comprenant des unités diméthylsiloxo.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles non-ioniques éventuels, on peut mentionner :

- 25 • les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthylméthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrilphényle) ...
- 30
- 35 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être

hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique

- les vinylpyrrolidones
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

Des exemples de monomères ioniques ou potentiellement ioniques pouvant être mis en œuvre en quantité mineure sont mentionnés plus loin (concernant la partie A).

La masse moléculaire moyenne de la partie B (par exemple bloc B), peut aller de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

Partie A

La partie A comprend des unités ioniques ou potentiellement ioniques. Il s'agit d'une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:

- dans le cas d'une partie amphotère:
 - des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes, et/ou,
- dans le cas d'une partie zwitterionique :
 - des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,

Dans la partie A, les unités A_C , A_A et éventuellement A_N sont des préférence sous forme d'un copolymère statistique ou à gradient. Il n'est toutefois pas exclu qu'elles soient sous forme d'un copolymère légèrement bloc («blocky»). La partie A peut n'être constituée que d'unités A_Z , mais généralement, la partie zwitterionique est un copolymère statistique, ou à gradient, comprenant les unités A_Z des unités choisies parmi les unités A_C , A_A , et/ou A_N .

Par unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques, on entend des unités qui comprennent un groupe cationique ou potentiellement cationique. Les unités ou groupes cationiques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge positive (généralement associée à un ou plusieurs anions comme l'ion chlorure, l'ion bromure, un groupe sulfate, un groupe méthylesulfate), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Dans ce cas on parlera d'unités A_C sous forme neutre ou

cationique. Les unités ou groupes potentiellement cationiques sont des unités ou groupe qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu où est présent le copolymère. Par extension on peut parler de monomères cationiques ou potentiellement cationiques.

- 5 Par unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, on entend des unités qui comprennent un groupe anionique ou potentiellement anionique. Les unités ou groupes anioniques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge négative (généralement associée à un ou plusieurs cations comme des cations de composés alcalins ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, ou groupes cationiques comme
- 10 l'ammonium), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les unités ou groupes potentiellement anioniques sont des unités ou groupe qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu où est présent le copolymère. Dans ce cas on parlera de d'unités A_A sous forme neutre ou anionique. Par extension on peut parler de monomères anioniques ou potentiellement anioniques.
- 15 Par unités A_N neutres, on entend des unités qui ne présentent pas de charge, quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère.

- La partie A peut présenter simultanément des unités A_C cationiques sous forme cationique, et des unités A_A anioniques ou sous forme anionique. Alternativement la partie A peut présenter simultanément des unités A_C cationiques ou sous forme
- 20 cationique, et des unités A_A sous forme neutre. Alternativement la partie A peut présenter simultanément des unités A_C sous forme neutre, et des unités A_A anioniques ou sous forme anionique. De préférence, le copolymère ne présente pas simultanément des unités A_A et des unités A_C sous forme neutre.

- Les unités A_N peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. De préférence elles
- 25 sont hydrophobes, mais peuvent comprendre des unités hydrophiles.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles potentiellement cationiques (dont peuvent dériver des unités A_C), on peut mentionner :

- 30 • les N,N (dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N -diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N -diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N -diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N -diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- 35 • les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM), le

3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertibutylamino)éthyl méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate

- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- 5 • les vinylimidazolines
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles cationiques, dont peuvent dériver
10 des unités A_C, on peut mentionner :

- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de
15 triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;
- 20 • le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de
25 diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT) ...

Des exemples de monomères non-ioniques (neutres) hydrophiles ou hydrophobes, dont peuvent dériver des unités A_N, ont déjà été mentionnés plus haut
30 (concernant la partie B).

A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques, dont peuvent dériver des unités A_A, on peut mentionner :

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels
35 que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique,

l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles

- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

15

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques, dont peuvent dériver des unités A_z , on peut mentionner :

- les monomère sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate (SPE de RASCHIG), le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP de RASCHIG), le sulfopropyl 2-vinylpyridinium (SPV de RASCHIG)
- les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate
- les monomères carboxybétaïnes.

25

La masse molaire moyenne en nombre de la partie A, peut aller de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

De manière particulière, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère selon l'invention est comprise entre 1000 et 200 000 g/mol, de préférence entre 1000 et 50 000 g/mol, plus particulièrement entre 3000 et 30 000 g/mol, déterminée par GPC couplée à la méthode MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering).

La partie A présente une charge moyenne Q positive, négative ou neutre. Dans le cas d'une partie A zwitterionique, la charge moyenne est généralement neutre. Dans le cas d'une partie A amphotère, on peut moduler les propriétés du polymère, et ses utilisations, en variant la charge moyenne. Dans un mode de réalisation particulier, la

partie B est une partie neutre, et en ce que la partie B présente une charge moyenne Q positive, négative ou neutre.

5 A titre d'exemples de copolymères diblocs, on peut mentionner notamment les copolymères (polyacrylate de butyle) – (poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé)).

10 Les copolymères selon l'invention peuvent être obtenus par toute méthode connue, que ce soit par polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, par polymérisation par ouverture de cycle (notamment anionique ou cationique), par polymérisation anionique ou cationique, ou encore par modification chimique d'un polymère. De manière préférée, on met en oeuvre des méthodes de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée.

15 A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer à :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en oeuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
 - 20 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,
 - 25 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- (éventuellement les copolymères à blocs obtenus comme ci-dessus par polymérisation radicalaire contrôlée, peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse ou substitution)
- 30 - le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en oeuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
 - le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
 - 35 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., *Macromolecules*, 28, 2093 (1995),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du
5 tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans *Macromol. Symp.* 111,63 (1996), ou encore,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans *J.Am.Chem.Soc.* 116,7973 (1994)
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphényléther (WO
10 00/39169 ou WO 00/37507).

Lorsqu'il s'agit de copolymères à architecture contrôlée greffés ou peignes, ceux-ci peuvent être obtenus par des méthodes dites de greffage direct et copolymérisation. Le greffage direct consiste à polymériser le(s) monomère(s) choisi(s) par voie radicalaire, en présence du polymère sélectionné pour former le squelette du produit
15 final. Si le couple monomère / squelette ainsi que les conditions opératoires, sont judicieusement choisis, alors il peut y avoir réaction de transfert entre le macroradical en croissance et le squelette. Cette réaction génère un radical sur le squelette et c'est à partir de ce radical que croît le greffon. Le radical primaire issu de l'amorceur peut également contribuer aux réactions de transfert.

20 Pour ce qui a trait à la copolymérisation, elle met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du futur segment pendant, d'une fonction polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

25 Le greffage peut être réalisé avantageusement en présence d'un agent de contrôle de la polymérisation tel que cité dans les références ci-dessus.

Les procédés de préparation de polymères en forme d'étoile peuvent être essentiellement classés en deux groupes. Le premier correspond à la formation des bras des polymères à partir d'un composé plurifonctionnel constituant le centre
30 (technique "core-first") (Kennedy, J.P. and coll. *Macromolecules*, **29**, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, **25**, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, **31**, 6748 (1998)) et le second correspond à une méthode où les molécules de polymères qui vont constituer les bras sont d'abord synthétisées et ensuite liées ensemble sur un cœur pour former un polymère en forme d'étoile (technique "arm-first").

35 A titre d'exemple de synthèse de ce type de polymère, on pourra se référer au brevet WO 00/02939. On peut citer également les procédés de polymérisation à partir d'un

cœur comprenant plusieurs groupes de transfert, et les procédés de réticulation de micelles.

- 5 D'autres ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu de l'exemple qui suit, sans caractère limitatif.

Les abréviations données ont la signification

| | |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * P(ABu) | Homopolymère de l'acrylate de butyle (ABu) |
| * P(ADAME) | Bloc homopolymère du diméthylaminoéthyl acrylate(ADAME) |
| * P(ADAMQuat) | Bloc homopolymère du méthyl sulfate de triméthylamoniuméthyl acrylate (ADAMQuat) |
| * P(AAstatADAMQuat) | Bloc copolymère statistique de l'acide acrylique et de l'ADAMQuat de rapport pondéral AA/ADAMQuat de 30/70 |
| * K | Facteur 1000 (masse molaire moyenne en nombre exprimée en g/mol) |

10 **Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 1000 (théorique)-
Poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé) 8000
(théorique)**

- Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 124,2 g d'éthanol, 13,54 g de O-ethyl-
15 S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt et 65 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et 4,27 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est maintenue pendant deux heures à cette température. Une analyse RMN¹H confirme que le monomère acrylate a été totalement polymérisé. La masse molaire du polymère
20 est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. $M_n=1800$ g/mol.

- Au polymère issu de la première étape, maintenu à 70°C, sont ajoutés 2,13 g d'azobisisobutyronitrile. Ensuite, un mélange contenant 173,3 g d'acide acrylique, 404,7 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé, 335 g d'eau et 335 g d'éthanol est
25 additionné pendant 4 heures. Au bout de 2 heures d'introduction, 3,2 g d'AIBN sont introduits. A la fin des 4 heures d'introduction de la solution de monomères, 3,2 g

14

d'AIBN sont à nouveau introduits dans le réacteur. La réaction est ensuite maintenue à cette température pendant 2 heures supplémentaires.

Une analyse RMN ^1H confirme que la composition du copolymère final correspond à celle attendue.

5

REVENDECATIONS

1. Copolymère à structure contrôlée, comprenant au moins deux parties A et B de compositions distinctes, la partie A comprenant des unités ioniques ou potentiellement ioniques, caractérisé en ce que:
- 5 - la partie A est une partie amphotère ou zwitterionique, comprenant:
- des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- 10 et/ou,
- des unités A_Z zwitterioniques,
 - optionnellement des unités A_C cationiques ou potentiellement cationiques,
 - optionnellement des unités A_A anionique ou potentiellement anioniques, et
 - optionnellement des unités A_N neutres, hydrophiles et/ou hydrophobes,
- 15 - la partie B n'est pas une partie amphotère ou zwitterionique.
2. Copolymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la partie B est une partie neutre, hydrophile ou hydrophobe, comprenant des unités neutres, hydrophiles ou hydrophobes.
- 20 3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il a l'une des structures suivantes:
- copolymère à blocs, comprenant au moins deux blocs, la partie A correspondant à un bloc, la partie B correspondant à un autre, la partie A présentant éventuellement un
- 25 gradient de composition,
- copolymère peigne ou greffé, comprenant un squelette et des chaînes latérales, avec la partie A correspondant au squelette et la partie B correspondant à des chaînes latérales, ou avec la partie B correspondant au squelette et la partie A correspondant à des chaînes latérales,
- 30 - copolymère étoile ou microgel, comprenant un cœur polymérique ou non polymérique, et des chaînes polymériques périphériques, une partie correspondant au cœur, l'autre correspondant aux chaînes périphériques.
- 35 4. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que c'est un copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A) ou tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B)

5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée.
6. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
- 5 partie B est une partie neutre, et en ce que la partie A présente une charge moyenne Q positive, négative ou neutre.
7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de
- 10 solution dans un solvant.
8. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_C dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:
- les N,N(dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β
 - 15 monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl
-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -
méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou
-méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou
-méthacrylamide
 - 20 • les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl
amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM), le
3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertobutylamino)éthyl méthacrylate, le
2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
 - les vinylpyridines
 - 25 • la vinyl amine
 - les vinylimidazolines
 - des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le
N-vinyl acétamide, qui engendrent des fonctions amines primaires par simple
hydrolyse acide ou basique,
 - 30 • les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de
triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de
triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de
triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de
triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-
 - 35 méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-
acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le méthylsulfate de

méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;

- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium;
 - 5 • les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
 - les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT).
- 10
9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_A dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:
- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels
 - 15 que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
 - des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par
 - 20 hydrolyse
 - des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
 - 25 • des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles.
- 30
10. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_N dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:
- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène
 - les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
 - 35 • les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle

- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versates, stéarates de vinyle ou d'allyle
 - les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile
 - 5 • les α -oléfinés comme l'éthylène
 - les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
 - les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS),
 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate
 - 10 • les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates ou α,ω -diméthacrylates, le méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénényle, le méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle)
 - 15 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé, peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
 - les vinylpyrrolidones
 - 20 • les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle.
11. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités A_z dérivent des monomères sont sélectionnés parmi:
- 25 • les monomères sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate, le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide, le sulfopropyl 2-vinylpyridinium
 - les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate
 - 30 • les monomères carboxybétaïnes.
12. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie B comprend des unités dérivant de monomères neutres hydrophobes sélectionnés parmi:
- 35 • les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène,

- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène,
 - les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle,
 - 5 • les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acetates, propionates, versatates, stéarates de vinyle ou d'allyle,
 - les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le methacrylonitrile,
 - les α -oléfines comme l'éthylène,
 - 10 • les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène
 - les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane.
13. Utilisation d'un copolymère selon l'une des revendications précédentes, dans des compositions de détergence, de soin du linge, ou de nettoyage, traitement, et/ou
- 15 protection de la peau et/ou des cheveux.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 637407
FR 0310292

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | WO 02/28929 A (MA YINGHUA ; WILLIS SEAN LEO (GB); ARMES STEVEN PETER (GB); BIOCOMPATI) 11 avril 2002 (2002-04-11) * revendication 42; exemples * | 1-6,11 | C08F293/00 C11D1/88 A61K7/075 |
| A | WO 99/35177 A (CHARMOT DOMINIQUE ; FRANCK XAVIER (FR); BOUHADIR GHENWA (FR); CORPART) 15 juillet 1999 (1999-07-15) * page 9, ligne 18-24; revendication 1 * | 1 | |
| A | US 5 219 945 A (DICKER IRA B ET AL) 15 juin 1993 (1993-06-15) * exemples 12,13 * | 1 | |
| A | US 2002/143127 A1 (COCA SIMION ET AL) 3 octobre 2002 (2002-10-03) * alinéas [0062], [0066], [0067] * | 1 | |
| A | FR 2 794 464 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 décembre 2000 (2000-12-08) * page 9, ligne 12 - page 10, ligne 13 * | 1 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7) |
| A | US 2003/105201 A1 (MUHLEBACH ANDREAS ET AL) 5 juin 2003 (2003-06-05) * alinéas [0103] - [0135] * | 1 | C08F C11D A61K |
| A | US 6 074 628 A (YANG JIAN ZHONG ET AL) 13 juin 2000 (2000-06-13) * colonne 8, ligne 56-67 * | 1,13 | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 30 mars 2004 | | Meulemans, R | |
| <p style="text-align: center;">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p style="text-align: right;">T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

 1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0310292 FA 637407**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-03-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 0228929 | A | 11-04-2002 | AU 9209201 A | 15-04-2002 |
| | | | EP 1325046 A1 | 09-07-2003 |
| | | | WO 0228929 A1 | 11-04-2002 |
| WO 9935177 | A | 15-07-1999 | FR 2773161 A1 | 02-07-1999 |
| | | | AU 1883199 A | 26-07-1999 |
| | | | AU 1971499 A | 26-07-1999 |
| | | | CA 2315914 A1 | 15-07-1999 |
| | | | DE 69818865 D1 | 13-11-2003 |
| | | | EP 1044231 A1 | 18-10-2000 |
| | | | WO 9935177 A1 | 15-07-1999 |
| | | | WO 9935178 A1 | 15-07-1999 |
| | | | JP 2002500251 T | 08-01-2002 |
| | | | US 6545098 B1 | 08-04-2003 |
| | | | ZA 9811908 A | 30-06-1999 |
| | | | ZA 9811909 A | 29-06-1999 |
| US 5219945 | A | 15-06-1993 | DE 69312057 D1 | 14-08-1997 |
| | | | DE 69312057 T2 | 08-01-1998 |
| | | | EP 0626977 A1 | 07-12-1994 |
| | | | JP 7503990 T | 27-04-1995 |
| | | | WO 9317057 A1 | 02-09-1993 |
| US 2002143127 | A1 | 03-10-2002 | CA 2436568 A1 | 12-09-2002 |
| | | | EP 1390418 A2 | 25-02-2004 |
| | | | WO 02070575 A2 | 12-09-2002 |
| | | | US 2003187163 A1 | 02-10-2003 |
| FR 2794464 | A | 08-12-2000 | FR 2794464 A1 | 08-12-2000 |
| US 2003105201 | A1 | 05-06-2003 | AU 4237702 A | 28-11-2002 |
| | | | BR 0201869 A | 25-03-2003 |
| | | | CA 2387010 A1 | 21-11-2002 |
| | | | CN 1386794 A | 25-12-2002 |
| | | | CZ 20021755 A3 | 15-01-2003 |
| | | | EP 1275689 A1 | 15-01-2003 |
| | | | JP 2003049110 A | 21-02-2003 |
| | | | SK 6972002 A3 | 02-05-2003 |
| | | | ZA 200203956 A | 13-03-2003 |
| US 6074628 | A | 13-06-2000 | AU 7227298 A | 30-12-1998 |
| | | | BR 9811705 A | 25-07-2000 |
| | | | CA 2291154 A1 | 03-12-1998 |
| | | | CN 1264283 T | 23-08-2000 |
| | | | EP 0983039 A1 | 08-03-2000 |
| | | | HU 0002201 A2 | 28-12-2000 |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO.**

FR 0310292 FA 637407

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-03-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 6074628 A | | WO 9853794 A1 | 03-12-1998 |
| | | ID 25581 A | 19-10-2000 |
| | | JP 2002501523 T | 15-01-2002 |
| | | ZA 9804474 A | 01-12-1998 |
| | | AU 7160598 A | 24-11-1998 |
| | | BR 9812296 A | 18-07-2000 |
| | | CA 2288040 A1 | 05-11-1998 |
| | | CN 1259033 T | 05-07-2000 |
| | | EP 0977542 A1 | 09-02-2000 |
| | | JP 2001507368 T | 05-06-2001 |
| | | WO 9848771 A1 | 05-11-1998 |
| | | US 6113883 A | 05-09-2000 |
| | | ZA 9803498 A | 29-10-1998 |
| | | ----- | |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

